

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60181002 A

(43) Date of publication of application: 14 . 09 . 85

(51) Int. Cl.

A01N 59/16

A01N 25/08

A01N 59/20

(21) Application number: 59038142

(22) Date of filing: 29 . 02 . 84

(71) Applicant:

KANEBO LTD SHINANEN NEW
CERAMIC:KK KANTO KAGAKU
KK

(72) Inventor:

HAGIWARA ZENJI
NOHARA SABURO

(54) ANTIMICROBIAL COMPOSITION CONTAINING
ZEOLITE AS CARRIER AND PRODUCTION
THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled composition, obtained by fixing antimicrobial silver, copper or zinc ions on ion exchange groups of zeolite by exchange reaction, stable in various media, and having improved prolonged duration of effect and water and heat resistance, etc.

CONSTITUTION: A particulate antimicrobial composition, containing natural or synthetic zeolite as a carrier, ion exchangeable metal, contained in the above-mentioned zeolite, and substituted by a metal selected from silver, copper and zinc, and having

preferably 22.6 μ m average particle diameter in the state of containing water of crystallization or anhydrous state. The content of the antimicrobial metal is 0.0008W4% silver, 0.03W10% copper and 0.04W14% zinc based on the anhydrous state. The above-mentioned composition is obtained by reacting zeolite with a solution containing the above-mentioned metal ions at 27pH, adding a binder to the metal-substituted zeolite, wet kneading the resultant mixture with water or an aqueous solution of urea, molding the kneaded mixture into a given shape, drying the molded material, and firing the dried material within a temperature region below the thermal decomposition starting temperature of the zeolite.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

④日本国特許庁 (JP)

⑤特許出願公開

⑥公開特許公報 (A) 昭60-181002

⑦Int.Cl.¹

A 01 N 59/16
25/08
59/20

識別記号

府内登録番号

⑧公開 昭和60年(1985)9月14日

7144-4H
7215-4H
7144-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全23頁)

⑨発明の名称 ゼオライトを担体とする抗菌性組成物およびその製造方法

⑩特許 昭59-36142

⑪出願 昭59(1984)2月29日

⑫発明者 萩原 善次 草津市柄岡町3番地の2

⑬発明者 萩原 三郎 西宮市高座町13番10号

⑭出願人 繊紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

⑮出願人 株式会社シナネンニューセラミック 東京都港区海岸一丁目4番22号

⑯出願人 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目七番地

⑰代理人 弁理士 育木 朗 外4名

明細書

1. 発明の名称

ゼオライトを担体とする抗菌性組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの两者を担体とし、該ゼオライト中に含有されるイオン交換可能な金属の一部分又は実質上全部が銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属により置換されて成る結晶水含有状態又は無水状態の粒子状抗菌性組成物。

2. 平均粒子径が2.6μm以下である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 0.0006～4%の銀、0.03～1.0%の銅、又は0.04～1.4%の亜鉛(いずれも重量%)を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた複数種類の金属がゼオライト担体中に均一に分布しており、銀を含有する場合はこれが他のいずれの

金属よりも少ない割合で存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. 天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの两者を担体とし、該ゼオライト中に含有されるイオン交換可能な金属の一部分又は実質上全部が銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属により置換されており、さらに無機系結合剤を含んで成型されている抗菌性組成物。

6. 銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含有するpH7以下の溶液中で該イオンと、天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの两者とを反応せしめることにより該金属により置換されたゼオライトを得、この金属置換ゼオライトに無機系結合剤及び又は有機系結合剤を添加して水又は尿素水溶液と共に標式混和を行い、得られた混合物を所定の形状に成型し、次にこの凝固成型物を乾燥し、そしてゼオライトの熱分解開始以下の温度域において常圧又は加圧下で焼成することを特徴とする、

特開昭60-181002(2)

天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの両者を担体とし、該ゼオライト中に含有されるイオン交換可能な金属の一部分又は実質上全部が銀、銅及び無鉛から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属により置換されており、さらに無機系結合剤を含んで成型されている抗菌性組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は抗菌性組成物とその成型方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は耐水性、耐熱性等の点のみならず、抗菌力や抗菌効果の持続性の見地よりみても優れた特性を有する天然または合成ゼオライトを担体とする新規な無機系の抗菌性組成物とその製造方法を提供するものである。殺菌剤としては有機系および無機系のものが各種市販されているが本発明は後者の分野に属するものである。

(従来技術)

さて、金属イオン、例えは亜鉛イオン、銅イオ-

ン、銀イオン等が抗菌力を有することは公知である。銀イオンは硝酸銀水溶液の形態で消毒や殺菌剤として一般に広く使用されているが、これの溶液状での利用では取扱いも不便であり、おのずから用途も限定されてしまう難点がある。一方銀やハロゲン化銀を活性炭アルミナまたはシリカゲル系の物質やセルロース不織布に物理吸着させ、これを容器に入れたり、または適当の形状の塔に充填するをぞして液の浴槽に使用することも実施された。しかしながら後者の固定相への吸着の場合、前述の吸着物質に対する殺菌性金属の保持容量やそれの液相への漏出の点で欠点がある。例えば活性炭に硝酸銀水溶液を接触させて銀を活性炭相に保持させる時、水溶液相の硝酸銀の濃度を増大させれば活性炭相への銀の吸着量は上記の濃度に比例して増大するが、銀の吸着量は無限よりも明らかなどとく銀吸着量には自から限界がある。また活性炭相に保持される銀量が増大するにつれて、かかる銀含有活性炭と溶液とを接触させた際には固相の銀が早期に液相へ漏出したり、漏出する銀

量が過大になる傾向が増大し、最終的には殺菌される液中への銀の漏出量が許容量を越えてしまう現象がしばしば見られる。かかる銀の漏出現象を懸念防止するために、例えは殺菌を目的とする銀含有活性炭中の銀含量を数ppm程度の少額に抑えられた殺菌剤が市販されている。しかしそがらかかる殺菌剤の使用では殺菌力や殺菌効果の持続性の点で必ずしも満足すべき状態とはいえない。銀の規制についてはU.S.A.の公衆衛生局では50 ppb以下、西独では100 ppb以下、またスイスでは200 ppb以下である。かかる規制値より判断しても銀含有殺菌使用時には液中への銀の漏出を極力最少限に防止して規制値以下に保って殺菌効果を長期間にわたり最大に持続させるために新らしい銀の保持材を開発することは急務である。さらに抗菌性組成物を天然繊維、合成繊維、不織布、顔料、シート、プラスチック、ペイント等に添加して抗菌性を保持させたりまたは壁面や塗材等に抗菌性組成物を吸引して抗菌性を保持させる場合には抗菌性組成物の粒子径が極端に小さいことが要

求される。抗菌性組成物をエマルジョン、サスペンションで使用する時も同じ事が要求される。次に飲料水の殺菌や溶液の殺菌等に際しては抗菌性組成物の成膜能や金属イオンの溶出が問題になる。

本発明者は市販の殺菌剤を改良する目的で既往の無機系の抗菌性組成物について研究を重ねた結果、天然または合成ゼオライトを担体とする微細な粒子よりなる抗菌性組成物が種々の媒体中で安定であり、抗菌力、抗菌効果の持続性、耐水性、耐熱性等の点でも公知の殺菌剤に比較して多くの利点があり、さらに広い分野での利用の可能性があることを見出し、また抗菌性組成物の成型方法についても新規な方法を見出して本発明に到達した。以下に本発明の細部を説明する。

(発明の構成)

この発明は、天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの両者を担体とし、該ゼオライト中に含有されるイオン交換可能な金属の一部分又は実質上全部が銀、銅及び無鉛から成る群から選

に関する。

(構成の具体的な説明)

ばれなくとも 1 種の金属により置換されて成る結晶水含有状態又は無水状態の粒子状抗菌性組成物；天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの両者を母体とし、該ゼオライト中に含有されるイオン交換可能な金属の一部分又は実質上全部が銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属により置換されており、さらに無機系結合剤を含んで成形されている抗菌性組成物；並びに銀、銅及び亜鉛から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属のイオンを含有する pH 以下の溶液中で該イオンと天然ゼオライトもしくは合成ゼオライト、又はこの両者とを反応せしめることにより該金属により置換されたゼオライトを得、この金属置換ゼオライトに無機系結合剤及び／又は有機系結合剤を添加して水又は尿素水溶液と共に湿式混和を行い、得られた混和物を所定の形状に成型し、次にこの湿润成型物を乾燥し、そしてゼオライトの熱分解開始以下の温度域において常圧又は減圧下で焼成することを特徴とする、前記の成型されている抗菌性組成物の製造方法に

本発明の抗菌性組成物は該性の金属の保持材としてゼオライトを使用しているが、これの種類としては天然品または合成品の何れを使用しても、又この両者を組合わせて使用しても差支えない。本願で使用する抗菌性金属イオンである銅、亜鉛および銀イオンの少なくとも 1 種類を担持する目的でゼオライトを使用する理由は下記にもとづく。分子篩作用を示すゼオライトは多孔質で比表面積も極めて大であり、ゼオライトの種類により異なった大きさの細孔と空洞を保有する三次元の骨格構造を有するアルミノシリケートより構成されている。かかる構造を有するゼオライトに抗菌性金属をイオン交換法により保持させた際には後者の抗菌性金属はゼオライト母体に安定に結合して、均一に分布し、細胞膜に対して極めて活性度の高い多孔性の比表面積の大きな抗菌性組成物の調製が可能である。かかる方法で調製される抗菌性組成物を殺菌に使用した場合は接触面積も大きく、

抗菌性の銀、銅か及び亜鉛イオンはゼオライト母体中で極めて活性に保持されて、その結果殺菌力は増大し、且つ殺菌効果は長期にわたって持続させる効果があることが確認された。さらにゼオライトを保持材（母体）とすることにより、熱的にも化学的にも安定した多孔性の抗菌性組成物が得られる利点がある。すなわち本発明の抗菌性組成物は熱的に極めて安定であり 100°～200°C では組成変化は見られず、さらに 500°C 付近に昇温して殆んど無水状態に保持しても依然結晶構造は安定であって、ゼオライト母体に結合している銀、亜鉛または銅の一部の結合が破壊されて金属酸化物をそに置換される現象は X-線回折では全く認められない。さらに昇温を続行して 600°C 付近に達すると初めて極めて微量の金属酸化物の生成が X-線回折的に認められる程度にすぎない。銀塩類は周知の如く日光等により変色されやすいが、本発明のよう銀イオンをゼオライト母体にイオン交換反応により固定させた場合は耐候性が著しく増大し変色が最低限に防止出来る効果がある

ことが判明した。

抗菌性の銀、銅、または亜鉛イオンをゼオライトのイオン交換基に交換反応により固定した場合には、ゼオライト母体中の金属は容易に解離して、 $\text{AgZ} \rightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Z}^{-}$; $\text{CuZ}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Z}^{-}$; $\text{ZnZ}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Z}^{-}$ の如く抗菌性の金属イオンを容易に生成するので抗菌効果を最大限に発揮させることが出来る利点がある。従って金属状の銀またはハロゲン化銀の状態等で使用する公知の抗菌剤に比較して、同一抗菌効果を挙げるために、本発明の抗菌性組成物中に含まれる抗菌性金属量はより少なくて済む利点がある。次に本発明の抗菌性組成物は完全に無機物で構成されているために熱的～化学的にも、また機械的にも安定である。従って耐溶剤性や耐薬品性も優れている。また本抗菌性組成物は水に不溶であり、構成する成分の抗菌性金属やゼオライト母体中に含まれるアルミナ、二氧化硅、金属酸化物等が長期間の使用に際して殆んど溶出しない利点がある。すなわち実際の殺菌に際して抗菌性の銀、銅、または亜鉛の水溶液

特開昭60-181002 (4)

相への溶出は極めて微少であり、何れも公害規制値以下に蔽相で保持されるので全く無害である。

本発明の成型された抗菌性組成物の成型体の形状としてはペレット、タブレット、平板、円筒、ハニカム等の種々の形状のものが挙げられる。本発明の成型法で得られる成型体の機械的強度が大で、また見掛け密度の高い点は本発明の特徴すべき利点の一つである。かかる利点を有する本発明の成型された抗菌剤を水の殺菌等の目的で使用する時は、後述の実施例より明らかかのように成型体の形状は長期間に亘って不変に保たれ、抗菌性の金属成分である銀、銅、または亜鉛の水溶液相への溶出は微少であり、何れの上記成分も水溶液相では公害の規制値以下に抑えられることが判明した。

本発明で使用するゼオライト素材についてさらに詳細を説明する。ゼオライトは $xM_n^{2+} \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_4 \cdot zH_2O$ の一般式で表現される。Mは通常1~2価金属を、xおよびyはそれぞれ金属酸化物、二酸化珪素の係数をさらにzはゼオライト中の結晶水の分子数を表わしている。上式中のMはイオ-

ン交換の特性を示し、本発明で使用する銀、銅、および亜鉛の抗菌性の金属イオンと常温~高温で交換反応を起して、本発明で必要とする量の上記の抗菌性金属イオンをゼオライト母体中に保持させることができるのである。本発明で使用可能な天然および合成ゼオライトはそれぞれの種類により異なる特有のイオン交換容量を有している。

下記に記載する天然ならびに合成ゼオライトは何れも本発明で必要とする量の銀、銅、亜鉛の抗菌性金属イオンを保持する能力を持っている。本発明に好適な天然ゼオライトとして、例えばチャバサイト(Chabazite)は5 meq/g、モルデナイト(Mordenite)は2.6 meq/g、エリオナイト(Eriolite)は3.8 meq/g、クリノプチロライト(Clinoptilolite)は2.6 meq/gの交換容量を示す。これらの天然のゼオライト中には多くの不純物が存在するが、これは本発明の抗菌性組成物の調製に際しては影響を与えない。一方合成ゼオライトとして例えば、A型ゼオライトは7 meq/g、X型ゼオライトは6.4 meq/g、Y型ゼオライ

トは5.0 meq/gの交換容量を示すが、これらのゼオライトは本発明のゼオライト母体に使用して好適である。

但し上記の値は単位重量当たりの交換容量の概略値(無水ゼオライト基準)であり、これらの値は本発明で所定量の銀、銅、および亜鉛を保持せしるのに充分な値である。本発明で使用する銀、銅および亜鉛と上記のゼオライトとの反応性は大きく、例えばA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトおよびチャバサイト中に含まれるイオン交換可能な金属イオンと Ag^+ 、 Cu^{2+} または Zn^{2+} とを常温~高温でバッファ法またはカラム法でイオン交換を行なってゼオライトの骨格中に殺菌能力を有する必要とする量の金属イオンを安定且つ均一に保持させて、ゼオライトの活性点で優れた抗菌能を発揮出来る抗菌性組成物を調製することは容易である。

次に銀、銅、亜鉛の抗菌性イオンの選択吸着性はゼオライトの種類により多少異なるが、他の金属イオンに比較して上記の抗菌性金属イオンはゼ

オライトに対してより大きい吸着性を有する利点がある。特に銀イオンのゼオライトに対する吸着性は極めて高い。かかる事実は本発明のゼオライトを母体とする抗菌性組成物を殺菌目的で種々の金属イオンを含む液体や水中で使用した際に本発明で使用する Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の抗菌性イオンがゼオライト母体中に強力に結合されて、長期間安定に保持されており、その結果、殺菌効果が長期間持続されることを意味している。例えば合成のA型ゼオライトに対する1価金属イオンの選択吸着性の順位は $Ag^+ > Tl^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$ の順であり、X型ゼオライトに対する1価金属イオンの選択吸着性の順位は $Ag^+ > Tl^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ の順であり、さらにY型ゼオライトに対する1価金属イオンの選択吸着性の順位は $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ の順である。上記3種の合成ゼオライトに対する銀イオンの選択吸着性は最大である。これより見てもゼオライト母体に保持される抗菌性の銀イオンの安定性が如何に大きいかは明白で

ある。従って本発明の如く、ゼオライトに保持された抗菌性の銀の水溶液相への溶出は、後述の実例よりも明らかのように随て僅少に抑制され銀の規制値以下にあることは当然と考えられる。天然のゼオライトの1例としてチャバサイトに対する1価金属イオンの選択吸着性の順位は $\text{Ag}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順である。前述の合成ゼオライトと同様にチャバサイトに対しても銀イオンの吸着性が最大である。次にA-型ゼオライトに対する2価金属イオンの選択吸着性の順位は $\text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ の順であり、これより見ても抗菌性 Zn^{2+} イオンの吸着性が他の2価イオンに比較して優れていることは明白である。かかる事実よりみてもゼオライトを担体とした抗菌性の亜鉛組成物は水中で殺菌目的に使用しても、大部分の抗菌性イオンがゼオライト母体中に安定に保持されることが推定される。

本発明で使用するゼオライト素材については既述の如く天然品または合成品の何れの使用も好適

な事を述べたが、抗菌性金属イオンをイオン交換反応で吸着保持させる場合は使用するゼオライトの比表面積が大きく、その形状が粉状～粒状であることが反応を促進する上でも望ましい。入手可能な市販の合成ゼオライトとしてはミクロンオーダーのナトリウム型の粉末が多く、一方天然のゼオライトは通常粉末状(例100～200メッシュ)、塊状、ブロック等の形態のものが入手可能である。ゼオライト素材の比表面積が大きいことが望ましいことは前述した通りであるが、通常の市販のA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライトの無水の活性化品の比表面積の値は400～1000m²/gの範囲内にあり、これらは本発明の素材として好適である。一方天然ゼオライトも比表面積100～500m²/gの範囲にあるものの入手が可能であり、特に天然のモルデナイト、チャバサイト等は本発明のゼオライト素材として好適である。

本発明では上記のゼオライトは抗菌性イオンの担持に先行して予め粉末～粒状品とされる。さら

に必要に応じてより微粉末に粉碎して本発明で使用する抗菌性組成物の平均粒子径2.6μm以下に予めしておき、かかるゼオライト微粉末に対してイオン交換反応により抗菌性金属を保持させることが好ましい。あるいは粒子径2.6μm以上の粉末や粒状のゼオライトを使用して抗菌性金属をこれに保持させた後、微粉碎を実施して平均粒子径2.6μm以下の抗菌性組成物に調整するのも好ましい。

以下余白

本発明者は天然ゼオライトおよび合成ゼオライトを素材として用いて、これらの素材に前述の3種の抗菌性金属を保持させて各種の抗菌性組成物を調製して抗菌性テストを長期間行って実施して来た。すなはち天然のゼオライトとしては主としてモルデナイト、チャバサイト、クリノープチロライト等を使用し、一方合成ゼオライトとしては主としてA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、合成モルデナイト、ハイシリカゼオライト(例:ペンタシル型ゼオライト)等を中心として、これらに抗菌性金属として銀、銅および亜鉛をそれぞれ単独、または2種類以上組合せた状態で様々な割合に保持させて各種の抗菌性組成物を調製して抗菌性テストを実施した。その結果、本発明の微細な抗菌性組成物やその成型体は細胞や真菌に対して抗菌効果が優れていることが判明した。各種のテストを実施した結果、抗菌力は抗菌金属の種類と保持量に主として左右されるが、さらにゼオライト母体の構造も関係することが見出された。本発明に担体として使用す

る前述の天然ならびに合成ゼオライトのみでは抗菌能力は全く見られない。また天然のゼオライト中に含まれる通常の不純物は本発明の抗菌性組成物の抗菌力に対しては殆んど影響を及ぼさぬことを判明した。ところで本発明の抗菌性組成物の平均粒子径は2.6nm以下であるのが好ましい。

この発明における2.6nm以下の平均粒子径は抗菌性組成物の100°～110°Cの乾燥状態を基準にして表示した値である。本発明の抗菌性組成物を水または他の媒体を使用して、エマルジョン、スラリー、サスペンジョン等の状態で使用したり、または噴霧して使用する際には極端にそれの粒子径が小さく、分散性が優れていることが要求される。かかる状態で使用する際は本発明の結晶水含有状態または無水状態の抗菌性組成物の好ましい平均粒子は2.6nm以下であり、もっとも好ましいそれは1.6nm以下である。さらに本発明の抗菌性組成物を天然樹脂、不織布、所料、シート、紙、プラスチック、各種の塗料の被覆用組成物、涙過材、エアーフィルター、下敷シート、高分子材料

などに添加したり、または接着剤等を介して上記の禁材の表面に付着させて抗菌性を付与する場合は粒子径の細かいものが要求される。上述の諸目的に対して平均粒子径2.6nm以下に抗菌性組成物の大きさを保持して、殺菌時の有効表面積をより大にして活性化の状態下で殺菌効果をあげることが好ましい。

本発明の平均粒子径が2.6nm以下(100°～110°C乾燥基準)の結晶水含有状態または無水状態の抗菌性組成物を調製することはそれ程困難な問題ではない。合成ゼオライトを担体とする本発明の抗菌性組成物のイオン交換による調製に際しては微粉末状のゼオライトの入手が比較的容易である。例えばA-型ゼオライトの平均粒子径が3～10μmのものや、X-型ゼオライトの平均粒子径が4～15μmのものの入手は容易である。従ってこれらの合成ゼオライトを用いてイオン交換法により、抗菌性の銀、銅または亜鉛の必要量をゼオライトに担持させて抗菌材を調製した後、これをポールミル、ハンマーミル、ジェット式の

微粉砕機等で粉碎すれば平均粒子径2.6nm付近の抗菌性組成物が得られる。さらに平均粒子径2.6nm以下の抗菌性組成物を必要とする際には例えば混式微粉砕等を実施すればよい。天然ゼオライトを担体とする本発明の抗菌性組成物の平均粒子径を0.7～2.6nm程度に調整することは、例えば混式微粉砕を実施することにより比較的容易である。さらに本発明の平均粒子径2.6nm以下の抗菌性組成物の一次粒子の合体を極力防止して、その分散状態を良好に保持するためには超音波を利用したり、または有機系～無機系の分散剤を使用すればよい。

次に本発明の抗菌性組成物における抗菌性金属のゼオライト固相による適正な担持量について説明する。

本発明に好適なゼオライト禁材として前述した、天然または合成ゼオライトの交換容量は本発明で必要とする抗菌性金属を保持するのに充分な能力を有している。ナトリウム型の合成ゼオライトにイオン交換により銀を1.0～2.0% (無水基準)

保持させることは容易に可能である。例えはイオン交換法によりA-型～X-型ゼオライト(ナトリウム型)に銀を2.0% (無水基準)以上に保持せたり、またY-型ゼオライト(ナトリウム型)に銀を1.5% (無水基準)近く保持させることは容易である。一方天然のゼオライト、例えはクリノプチロライトやチャバサイト等に銀を1.0～1.5%程度(無水基準)イオン交換法により保持せることは可能である。従ってこの発明の抗菌性組成物に前記の量の金属を含有せしめることができる。しかしながら経済的又は実際的見知からはゼオライト中の銀含有量を0.0006～1% (無水基準)とするのが好ましいがこの理由は下記にもとづく。

本発明者は各種の天然または合成ゼオライトを用いて、これらに種々の割合に銀を担持させて平均粒子径1.8nm以下の結晶水含有状態または無水状態の抗菌性組成物を調製してディスク法による抗菌性テストや真菌に対する死滅率の測定を実施した。この場合、被検菌としてはスタフィロコ

コッカス・オーレウス (*Staphylococcus aureus*)、バクテリス・サブチリス (*Bacillus subtilis*)、エッシャーヒア・コリ (*Escherichia coli*)、シュードモナス・エルギノーサ (*Pseudomonas aeruginosa*)、カンディダ・アルビカヌス (*Candida albicans*)、アスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*)、アスペルギラス・ニガー (*Aspergillus niger*) 等を使用した。合成ゼオライト担体としては A - 型、X - 型および Y - 型ゼオライトのナトリウム型を使用し、また天然ゼオライト担体としては、クリノープチロライトおよびチャバサイトを使用し、これらの素材に銅を 4 % (無水基準) 以上保持して平均粒子径 1.8 μm 以下の種々の抗菌性組成物を調製して抗菌性テストを実施したところ、上述の被検菌に対しては抗菌力は銅 4 % 以上では何れの組成物も優れており、またアスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) の死滅率も何れの抗菌性組成物を使用時も 99 ~ 100 % に達した。さらに銅含有量が 0.1 ~ 4 % (無水基準) の範囲で

もそれが 4 % 以上の場合は抗菌効果と傾向同じ結果が得られた。また経済的に見ても銅含有の上限値をより低くすることは得策である。さらに銅含有量が低下して 0.02 ~ 0.04 % (無水基準) 程度を含む A - 型ゼオライト、Y - 型ゼオライト、天然モルデナイト等を保持担体とする平均粒子径が 1.8 μm 以下の抗菌性組成物でも依然スタフィコッカス・オーレウス (*Staphylococcus aureus*)、エッシャーヒア・コリ (*Escherichia coli*)、シュードモナス・エルギノーサ (*Pseudomonas aeruginosa*)、カンディダ・アルビカヌス (*Candida albicans*) に対する抗菌効果は頗るであり、一方アスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) の死滅率も依然 84 ~ 94 % に達することが判明した。上記の値よりさらに銅含有量を低下させて 0.0006 ~ 0.0007 % (無水基準) に保持した抗菌性組成物でも前述の数種の細菌については抗菌効果が認められ、またアスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) を用いた死滅率の測定に際しても 10

~ 19 % の値が得られた。しかしながら上記の値以下の銅を含有する抗菌性組成物では抗菌効果は銅の減少とともに急激に低下することが判明した。以上の試験結果より、本発明の銅を含有する抗菌性組成物では銅の下限値を 0.0006 % とするのが好ましい。次に銅を含有する平均粒子径が 1.8 μm 以下の結晶水含有状態または無水状態の抗菌性組成物では、ゼオライト中に含まれる銅含有量を 0.03 ~ 1.0 % (無水基準) とするのが好ましい。銅含有の抗菌性組成物についても、既述の銅含有抗菌性組成物と同様に、種々調製条件をかえて数多くの抗菌性組成物を試作して、これらについて抗菌力の評価を実施した。例えば A - 型ゼオライトに銅を 2.0 % (無水基準) 程度保持させた平均粒子径 1.8 μm 以下の抗菌性組成物のアスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) に対する死滅率は 100 % である。上記以上に銅を保持させても効果は不変である。さらに銅が低下して 5 ~ 6 % (無水基準) に達した際のアスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) に対する死

滅率は 95 ~ 99 % であり、さらに銅を 1 ~ 2 % 含有時は上記菌に対する死滅率は 52 ~ 70 % に低下した。

なお銅が 1 ~ 2 % 含有される本発明の抗菌性組成物では、エッシャーヒア・コリ (*Escherichia coli*) やシュードモナス・エルギノーサ (*Pseudomonas aeruginosa*) に対しては依然頗る抗菌効果が確認された。また銅を 0.5 ~ 0.6 % (無水基準) 含む天然のクリノープチロライトより調製された本発明の平均粒子径が 1.8 μm 以下の抗菌性組成物のアスペルギラス・フラブス (*Aspergillus flavus*) に対する死滅率を測定したところ、37 ~ 47 % であった。さらに銅含有量を 0.03 % に保持した抗菌性組成物でも 2 ~ 3 の細菌に対して抗菌効果が認められた。銅が 0.03 % 以下では抗菌効果は銅の減少とともに著しく減少することが判明した。

上記の理由に基づいて本発明では銅の含有量を 0.03 % ~ 1.0 % (無水基準) とするのが好ましい。次に亜鉛を含有する平均粒子径が 1.8 μm 以

特開昭60-181002 (8)

下の本発明の結晶水含有状態または無水状態の抗菌性組成物では、セオライト中に含まれる亜鉛を0.04～1.4%（無水基準）とするのが好ましい。亜鉛含有の抗菌性組成物についても、既述の銀および銅含有する抗菌性組成物と同様に、種々の調製条件をかえて数多くの抗菌性組成物を試作して、これらについて抗菌力の評価を実施した。例えばY-型セオライトに亜鉛を1.4%（無水基準）保持させた平均粒子径1.8 nm以下の抗菌性組成物のアスペルギラス・フラブス(*Aspergillus flavus*)に対する死滅率は100%である。上記値以上に亜鉛を保持させても死滅率は不变であった。

Y-型セオライトに亜鉛を1.28%（無水基準）保持させた平均粒子径1.8 nm以下の抗菌性組成物のアスペルギラス・フラブス(*Aspergillus flavus*)に対する死滅率は100%であり、また抗菌性の評価では特にスタフィロコッカス・オーレウス(*Staphylococcus aureus*)やエッセリヒア・コリ(*Escherichia coli*)に対して

著しい抗菌効果があることが確認された。また天然のチャバサイトに亜鉛を保持させて平均粒子径1.8 nm以下の抗菌性組成物を調製した。この場合亜鉛を0.93%および0.11%（無水基準）保持した組成物のアスペルギラス・フラブス(*Aspergillus flavus*)に対する死滅率はそれぞれ86%、35%であった。上記と同じ天然のセオライトを用いて亜鉛を0.04%（無水基準）保持した平均粒子径1.8 nm以下の抗菌性組成物のアスペルギラス・フラブス(*Aspergillus flavus*)に対する死滅率は21%であった。さらに上記天然のセオライトを用いて亜鉛量が0.04%以下についても各種テストを実施したところ、抗菌力は亜鉛の低下とともに著しく減少することが判明した。

かかる試験結果に基づいて本発明の平均粒子径1.8 nm以下の抗菌性組成物では、使用するセオライト中に含まれる亜鉛量を1.4%～0.04%とするのが好ましい。

次に、本発明の抗菌性組成物には前述した如く

銀、銅、亜鉛の群より選ばれた抗菌性金属の2種類以上を担持させることもできる。

これの調製は単一抗菌性金属を含む本発明の抗菌性組成物の調製法に準ずればよい。

さて、複数以上の抗菌性金属がセオライト中で均一分布を示して一様な抗菌効果を擧げるためには、既述の実施例に示した如く、複数以上の抗能力を有する金属塩混合浴液を予め調製して、これと前述した如き本発明に好適を天然または合成セオライトとのイオン交換を、常温～高温で実施すればよい。この場合セオライト固相中の個々の金属塩の調整は水浴液相中の個々の金属濃度を調整することにより、容易に達成出来る。本発明の抗菌性組成物の中では銀を含有する抗菌性組成物の抗菌力が亜鉛や銅を含有するそれよりも大きい。従って平均粒子径2.6 nm以下の銀を有する複合抗菌性組成物を調製する際には銀の含有量を出来るだけ少なく抑えて、亜鉛や銅の含有量を銀のそれより増大させた方が経済的にも得策である。かかる複合抗菌性組成物は多目的の殺菌に使用し

ても好適である。

抗菌性金属の1種または複数以上を含む本発明の抗菌性組成物は乾燥状態（結晶水含有）、水分飽和状態または無水の状態に保持しても、何れの場合も極めて構造的に安定であり、また抗菌効果も何れの場合も良好である特徴がある。乾燥状態にある本抗菌性組成物を加熱活性化して無水物としたものは抗菌力は勿論のこと、水や様々な気体に対する吸着能も高い利点がある。従って本抗菌性組成物の加熱活性化品は抗菌効果とともに有害な気体を吸着除去したり、また除湿する能力を合せて保有することは特質すべき利点である。かかる特徴を活かせば本発明の抗菌性組成物の利用分野はさらに拡大されることが期待される。

次に、本発明の成型された抗菌性組成物の製造方法について記載する。この発明構成の骨子は既述したので、ここでは関連の説明を補足する。先ず成型用の素材の調製法について述べる。抗菌性の金属として銀、銅、亜鉛の群より選ばれた1種または複数以上の金属塩を含む浴液と、前述した

特開昭60-181002 (9)

如き本発明に好適な天然または合成セオライトの粉末へ鉱物とのイオン交換反応をバッサ法またはカラム法を用いて、常温～高温で実施することにより、金属置換型ゼオライトよりなる抗菌性組成物が得られる。ところで上記のイオン交換反応に際して抗菌性の金属塩を含む水溶液相のpHを7以下に調節する必要がある。かかるpH調節により所定量の抗菌性金属がゼオライト相に均一に分布されると同時に1部の銀の酸化物、銅や亜鉛の水酸化物または塩基性塩の沈殿等がゼオライトの表面や細孔内に析出することにより本発明の抗菌性組成物の細菌に対する活性度の低下を来す現象を防止することができる。本発明の素材として使用する天然、または合成ゼオライト、特に後者の市販品はかなりの量の遊離アルカリを含んでいるので、これに起因して抗菌性金属の1部が酸化物、水酸化物、塩基性塩等となり、ゼオライト相内へ析出するのを極力防止するためにもイオン交換に際して、水溶液相のpHを7以下に保持する必要がある。上記のイオン交換法で金属置換されたゼオ

ライトは蒸過後、水洗して残剰の金属イオンを除去する。

次に乾燥工程を経て抗菌性金属の必要量を担持したゼオライトを粉末化する。これに対して無機系の結合剤および／または有機系の結合剤を添加して水または尿素溶液の存在下に混式混和を実施し、得られた混和物は成型機により適当な形状、たとえばペレット、タブレット、球、柱、板、円筒、ハニカム等に成型する。混式混和時の含水率は使用する粉体の物性や目的とする成型体の形状にも支配されるが、通常の成型に際しては、17～40%の含水率が好適な範囲である。この場合、混和に際して必要とする水分は、水または尿素水溶液を添加することによって与えられる。尿素水溶液を使用することにより、抗菌性組成物よりなる成型体の焼成に際して尿素が分解してNH₃、CO₂およびH₂Oの気体を発生して激しく発泡するために、抗菌性成型体自身がより多孔性となり活性化される効果がある。本発明で使用する好ましい無機系の結合剤としてはモンモリノナイト(ペ

ントナイト)、カオリーン、ケイソウ土、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等が挙げられる。また有機の結合剤としてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の微結晶セルロース類が例示される。

上述の無機および有機系の結合剤は、単独または併用して差支えないが、本発明の合成ゼオライトを担体として使用した抗菌性組成物の成型に際しては、所定の成型体の強度を得るために無機系の結合剤のみの使用、あるいは有機系と無機系の結合剤の併用が特に望ましい。一方本発明の天然ゼオライトを担体とした抗菌性組成物の成型に際しては、有機系の結合剤のみを使用するか、または有機系と無機系の結合剤の併用が好ましい。実際に使用される上記の結合剤の量は抗菌性組成物の物性により差配されるが、通常の成型で、無機系の結合剤を単独または併用する場合は抗菌性組成物の素材に対して1.0～1.5%の添加が好ましい範囲である。一方有機系の結合剤のみを使用する場合は素材に対して1～1.0%、また有機系

無機系の結合剤を併用時、前者は素材に対して1～5%の添加が好ましい範囲である。次に上述の方法で所定の形状に成型された抗菌性成型体は90°～110°で乾燥した後、最終的に抗菌性組成物の熱分解開始以下の温度で焼成する。焼成温度域は使用する素材の構成により異なるが、本発明においては通常の焼成の場合、340°～580°が適当であり、もっとも好ましい領域は390°～550°である。この焼成は常圧または減圧下で実施すればよい。炉の排気を行なって減圧下に焼成を行なう理由は下記による。減圧下の焼成を実施することにより、本発明の抗菌性組成物の成型体中に占める抗菌性金属量が増大した場合、それが1部が酸化物へ転換するのを最少限に保つ効果がある。さらに本発明で使用するゼオライト素材中、X-型ゼオライトは熱、特に水蒸気を含む加熱雰囲気では構造が劣化しやすい。X-型ゼオライトを担体として使用した本発明の抗菌性組成物の焼成を減圧下に実施することにより、組成物より発生する気体の除去が速やかに行なえて抗酸

特開昭60-181002 (10)

性組成物が安定状態で焼成される利点があることが確認された。

本成型方法により調製された抗菌性成形体は、後述の実施例に示したように見掛け密度も高くて、機械的強度も優れており、さらに抗菌力も高い特徴がある。殺菌目的で本発明の成形体が各種の成形と接した場合成形体よりの抗菌性成分の水溶液相への溶出は僅少であり、好ましい状態で殺菌が行なわれることが確認された。

次に本発明の実施の態様を実施例により説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例1

本実施例は天然のゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。米国産の天然のクリノアチオライト（主成分： SiO_2 、72.2%； Al_2O_3 、12.9%； MgO 、0.5%； CaO 、0.8%； Na_2O 、3.7%； K_2O 、4.4%； Fe_2O_3 、0.7%）100～200メッシュの微粉末1.5kgに対して0.1M硝酸銀溶液約3

Lを加えて、得られた混合物含有液のpHを6.5に調節した後室温下に9時間30分攪拌した。イオン交換反応終了後ゼオライト相を汎過し引続きそれを水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中に過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に媒液として水を用いて上記の水洗終了済みゼオライトの環式粉碎を行ない、最終的に筛を用いて各生成物を分級して微細粒子の部分を採取した。本実施例では平均粒子径1.1μmの銀含有抗菌性組成物が1.35kg(100℃～110℃乾燥基準)得られた。

以下余白

実施例2

本実施例は天然のゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。国産の天然のモルデナイト（主成分： SiO_2 、72.15%； Al_2O_3 、13.75%； Fe_2O_3 、0.20%； CaO 、3.26%； K_2O 、1.66%； Na_2O 、1.86%）100～250メッシュの微粉末3kgに対して0.1M硝酸銀溶液6Lを加え、得られた混合物含有液のpHを6.7に調節した。次にこれを昇温して70℃～75℃に保持しながら1時間25分攪拌を実施した。上記のイオン交換反応終了後ゼオライト相を汎過し、引き続きそれを水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中に過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に媒液として水を用いて水洗終了済みゼオライトの環式粉碎を行なった。最終的に粉碎生成物を筛を用いて分級して微細粒子の部分を採取した。本実施例では平均粒子径0.9μm比表面積36.9m²/gを有する銀含有抗菌性組成物が2.49kg(100℃～110℃(乾燥基準)得られた。

天然のクリノアチオライトを担持とする銀含有抗菌性組成物(実験品)

平均粒子径	1.1 μm
量	1.35 kg
比	2.35
重	7.34 g
水	2.28 g(無水基準)
含	
銀	

実施例3.

本実施例はA-型の合成ゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。合成のA-型ゼオライト ($0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 平均粒子径 $1.3\text{ }\mu\text{m}$) の乾燥微粉末 2 kg に対して 0.15 M 硝酸銀水溶液 4 L を加えて操作した後、さらに水を調節するため希釈と水とを加えて全容を約 7.1 L に保持した。この場合水溶液相のpHを 5.6 に調節した。次にスラリーを含む混合液を室温下に4時間攪拌した。イオン交換終了後ゼオライト相を汎過し、引き続きそれの水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中の過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に上記の水洗を終了した銀ゼオライトを減圧下に乾燥した後、これを超微粉砕機を用いて粉砕した。分級してから微細粒子の部分を採取した。本実施例では平均粒子径 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $659\text{ m}^2/\text{g}$ を有する銀含有抗菌性組成物が 1.58 kg ($100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 乾燥基準) 得られた。

実施例4.

本実施例はY-型の合成ゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。合成のY-型ゼオライト ($1.09\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.9\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 平均粒子径 $0.63\text{ }\mu\text{m}$) の乾燥微粉末 2.5 kg に対して 0.108 M 硝酸銀水溶液 5 L を加えて操作した後、さらにこれのpHを調節するために希釈と水とを加えて全容を約 9.1 L に保持した。この場合水溶液相のpHを 5.2 に調節した。次にスラリーを含有する混合液を 2.9 L 付近で3時間10分攪拌した。上述のイオン交換終了後、ゼオライト相を汎過し引き続きそれの水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中の過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に上記の水洗を終了した銀ゼオライトを減圧下乾燥した後これを超微粉砕機を用いて粉砕して分級し、微細粒子の部分のみを採取した。本実施例では平均粒子径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 比表面積 $894\text{ m}^2/\text{g}$ を有する銀含有抗菌性組成物が 1.83 kg ($100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 乾燥基準) 得られた。

天然のモルデナイトを担体とする銀含有抗菌性組成物(乾燥品)

A-型ゼオライトを担体とする銀含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径 :	$0.9\text{ }\mu\text{m}$
収量 :	1.58 kg
面比積 :	$659\text{ m}^2/\text{g}$
含水量 :	14.15%
銀含有量 :	37.8% (無水基準)

実施例 5.

本実施例は X - 型ゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。合成の X - 型ゼオライト ($1.03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2.33 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 平均粒子径 $2.3 \mu\text{m}$) の乾燥粉末 4 kg に対して 0.12 M 硝酸銀水溶液約 8ℓ を加えて搅拌した後、さらに pH を調節するために希い液と水とを加えて全容を約 14ℓ に保持した。この場合の水溶液相の pH を 6.8 に保持した。次にスラリーを含有する混合液を 25°C 付近で 3 時間 30 分搅拌した。イオン交換終了後ゼオライト相を沪過し引き続きたれの水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中の過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に上記の水洗を終了した銀ゼオライトの湿式粉碎を水を媒体として実施した。最終的に粉碎生成物を篩を用いて分級し微細粒子の部分のみを採取した。本実施例では平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ 、比表面積 $86.9 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する銀含有抗菌性組成物が 3.04 kg ($100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 乾燥基準) 得られた。

Y - 型ゼオライトを担体とする銀含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径 :	$0.6 \mu\text{m}$
收 錄 :	1.83 kg
真 比 重 :	2.25
含 水 率 :	15.84%
銀 含 有 量 :	2.64% (無水基準)

X - 型ゼオライトを担体とする銀含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径 :	$1.2 \mu\text{m}$
收 錄 :	3.04 kg
真 比 重 :	2.24
含 水 率 :	16.73%
銀 含 有 量 :	3.32% (無水基準)

実施例 6.

本実施例は A - 型ゼオライトに亜鉛を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。合成の A - 型ゼオライト ($1.03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 1.91 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 平均粒子径 $1.6 \mu\text{m}$) の乾燥粉末 1.6 kg に対して 0.99 M 塩化亜鉛溶液 3.1ℓ と水とを加えて全容を 5.8ℓ に保った。この場合の水溶液相の pH を 4.7 に調節した。次に得られたスラリーを含有する混合液を加温して $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ に保持して 6 時間搅拌を行なった。イオン交換終了後、ゼオライト相を沪過し、引き続きたれの水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中の過剰の塩素イオンがなくなるまで実施した。次に上記の水洗を終了した

亜鉛ゼオライトを $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥した後、遠心式ポールで粉碎を行なって分級し微細粒子の部分のみを採取した。

本実施例では平均粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 、比表面積 $73.3 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する亜鉛含有抗菌性組成物が 1.10 kg ($100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 乾燥基準) 得られた。

A - 型ゼオライトを担体とする亜鉛含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径 :	$1.0 \mu\text{m}$
收 錄 :	1.10 kg
真 比 重 :	2.53
含 水 率 :	15.47%

亜鉛含有量 : 11.14% (乾燥基準)

実施例 7.

本実施例は A - 型ゼオライトに銅を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。合成の A - 型ゼオライト ($0.99 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 1.93 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 平均粒子径 $1.3 \mu\text{m}$) の乾燥粉末 1.8 kg に対して 0.48 M 硫酸第 2 銅の水溶

液 3.6 ℥と水とを加えて、全容積を約 6.5 ℥に保った。この場合の水溶液相の pH を 4.2 に調節した。次に得られたスラリー含有液を加熱して 70 ℃ 付近に保って操作を 4 時間施行した。イオン交換終了後ゼオライト相を汎過し、引き続きたる水洗を実施した。この場合の水洗は硫酸バリウム試験によりゼオライト相中に過剰の硫酸イオンがなくなるまで実施した。上記の水洗を終了した鋼ゼオライトは 100° ~ 110 ℃ にて乾燥した。次に超微粉砂紙を用いて得られた乾燥品の粉碎を行なって分級し、微細粒子の部分のみを採取した。

本実施例では平均粒子径 0.9 μm、比表面積 5.7 9 m²/g を有する銅含有抗菌性組成物が 1.3 9 kg (100° ~ 110 ℃ 乾燥基準) 得られた。

A - 型ゼオライトを担体とする銅含有抗菌性組成物（乾燥品）

平均粒子径 : 0.9 μm
收量 : 1.3 9 kg
真比重 : 2.3 3
含水率 : 1.6.9 4 %
銅含有量 : 6.3 6 % (乾燥基準)

実施例 8.

本実施例は A - 型ゼオライトに銀と亜鉛を保持させた本発明の複合抗菌性組成物の調製に関するものである。平均粒子径 1.6 μm を有する合成の A - 型ゼオライト (1.0 3 Na₂O · Al₂O₃ · 1.9 1 SiO₂ · xH₂O) の乾燥粉末 0.9 1 kg に対し Cu²⁺ · Zn(NO₃)₂ 混合液 (0.1 1 MgNO₃ · 0.9 8 Zn(NO₃)₂) を約 1.8 ℥ と水とを加えて全容積を約 3.2 ℥ に保った。この場合水溶液相の pH を 4.1 に調製した。次に得られたスラリー含有液を 25 ℃ 付近に 6 時間攪拌下に保った。イオン交換終了後ゼオライト相を汎過し、引き続きたる水洗を実施しそれぞれ相中に過剰に存在する銀イオンと銅イオンを除去した。次に上記の水洗終了後亜鉛、亜鉛ゼオライトを減圧下に乾燥した後、乾燥品を超微粉砂紙を用いて粉碎してから分級し、微細粒子の部分のみを採取した。

本実施例では平均粒子径 1.1 μm、比表面積 7.1 8 m²/g を有する銀 - 亜鉛含有抗菌性組成物が 0.7 8 kg (100° ~ 110 ℃ 乾燥基準) 得ら

れた。

A - 型ゼオライトを担体とする銀 - 亜鉛含有抗菌性組成物（乾燥品）

平均粒子径 : 1.1 μm
收量 : 0.7 8 kg
真比重 : 2.4 5
含水率 : 1.5.2 9 %
抗菌性金属性の含有量 : Ag = 1.4 2 % ; Zn = 6.8 2 % (乾燥基準)

実施例 9.

本実施例は天然のゼオライトに抗菌性の銀と亜鉛とを保持させた本発明の複合抗菌性組成物の調製に関するものである。

米国産の 100 ~ 200 メッシュの天然のチャバサイトの乾燥粉末 1 kg に対して 0.0 4 2 M 銀酸銀 - 0.9 8 M 銀酸亜鉛の混合溶液 2 ℥ を加えた後、pH 調節を実施して 4.6 に保持した。混合液を常温下に 5 時間攪拌した。イオン交換反応終了後ゼオライト相を汎過し、引き続きたる水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験により、ゼオラ

イト相中に過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に炭酸として水を用いて上記の水洗終了後のゼオライトの湿式粉碎を行ない、最終的に筛を用いて粉碎生成物の分級を行なって、微細粒子の部分のみを採取した。本実施例では平均粒子径 1.3 μm、比表面積 4.6 3 m²/g を有する銀 - 亜鉛含有抗菌性組成物が 0.7 4 kg (100° ~ 110 ℃ 乾燥基準) 得られた。

天然のチャバサイトを担体とする銀 - 亜鉛含有抗菌性組成物（乾燥品）

平均粒子径 : 1.3 μm
收量 : 0.7 4 kg
真比重 : 2.3 3
含水率 : 1.2.9 5 %
抗菌性金属性の含有量 : Ag = 0.9 1 % ; Zn = 2.85 % (無水基準)

実施例 10.

本実施例は合成ゼオライトに銀、亜鉛および銅の 3 種の抗菌性金属性を保持させた複合抗菌性組成物の調製に関するものである。平均粒子径 2.4 μm

特開昭60-181002 (14)

を有する合成のA-型ゼオライト(1.02 Na₂O・Al₂O₃・1.96 SiO₂・xH₂O)の乾燥粉末1.55kgに対して0.048M硝酸銀-0.59M硝酸亜鉛-0.61M硝酸第2鋼の混合液3.1ℓと水とを加えて全容積を約5.6ℓに保った。この場合水溶液相のpHを4.3に調節した。次に得られたスラリー含有液を室温にて7時間攪拌下に保った。イオン交換反応終了後ゼオライト相を沪過し、引き続きその水洗を実施してゼオライト相中に存在する過剤の銀イオン、銅イオンおよび亜鉛イオンを除去した。次に上記の水洗終了済みの銀-銅-亜鉛ゼオライトを減圧下に乾燥した後、乾燥品を超微粉砕機を用いて粉砕してから分級し微細粒子の部分のみを採取した。

本実施例では平均粒子径1.1μm、比表面積5.58m²/gを有する銀-亜鉛-銅含有抗菌性組成物が1.23kg(100°～110°C乾燥基準)得られた。

A-型ゼオライトを担体とする銀-亜鉛-銅含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径: 1.1 μm

収 罩: 1.23 kg

真 比 重: 2.45

含 水 率: 1.552%

抗菌性金属の含有: Ag=1.29%; Zn=6.36%;

Cu=7.84% (無水基準)

実施例1～7は天然または合成ゼオライト素材に单一の抗菌性金属を保持させた、本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものであり、一方実施例8～10は上記実施例と同様のゼオライト素材に複数以上の抗菌性金属を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。何れの実施例に於いても平均粒子径が1.6μm以下で比表面積の大きい多孔性の微細粒子よりなる抗菌性組成物が得られている。これら抗菌性組成物の乾燥状態の含水率は記載した如くである。乾燥品を加熱することにより容易に無水の抗菌性組成物が得られる。例えば乾燥状態の抗菌性組成物を減圧

下に270°～350°Cに加熱することにより、または390°～550°Cの温度域で焼成することにより無水物が得られる。

以下余白

第1表 抗菌性組成物の成型条件(実施例1~18)

実施例	成型体の形状	抗菌性金属含有量(無水基準)	成型用素材使用量	結合剤の種類と使用量	添加しておいて水の添加量(±±±±±)	成型直時の含水量と蒸留時間	成型体の乾燥温度	成型体の焼成温度と時間	成型体焼成の耐力
実施例1 1	1~2mmビーズ 3~5mmビーズ	Ag=1.61%	NaAg X (350g) NaAg X (380g)	ペントナイト (2.8g) 上	a a	3.82% (3.5 hrs) 3.75% ("")	90°~105°C " "	510°~520°C (3 hrs)	R N
実施例1 2	1/16"ペレット	Ag=0.078%	NaAg Z (400g)	ペントナイト O.B.-1 (2.8g)	a	3.3.2% (3 hrs)	回 上	510°~520°C (4 hrs)	N
実施例1 3	1/16"ペレット	Ag=0.91% Zn=5.87%	NaAgZn Z (450g)	ペントナイト (2.7g)	a	3.45%	(回 上)	500°~510°C (4 hrs)	N
実施例1 4	1/8"ペレット	Cu=6.92%	NaCu Y (380g)	ペントナイト O.B.-1	b	3.8.3% (回 上)	回 上	540°~550°C (3.5 hrs)	N
実施例1 5	1/16"ペレット 1/8"ペレット	Ag=2.06% Ag=2.06%	NaAg Y (370g) NaAg Y (380g)	ペントナイト (3.0g) ペントナイト (3.0g)	a a	3.6.1% (回 上) 3.7.8% (回 上)	回 上 回 上	500°~510°C (4 hrs) 500°~510°C (3.5 hrs)	R N
実施例1 6	1/16"ペレット	Ag=1.03%	Ag-Na 1 mordenite (620g)	ペントナイト O.B.-2 (3.8g)	a	2.9.1% (回 上)	回 上	550°~560°C (2 hrs)	N
実施例1 7	1/8"ペレット	Cu=2.94%	NaCu Z (480g)	ペントナイト (3.0g)	a	3.4.0%	(回 上)	530°~540°C (4 hrs)	N
実施例1 8	1/8"ペレット	Zn=5.29%	NaZn Z (530g)	ペントナイト O.B.-3 (2.8g)	b	3.5.4%	(4 hrs)	530°~540°C (3.5 hrs)	N

X : X - 型ゼオライト ; Y : Y - 型ゼオライト ; Z : A - 型ゼオライト

* : 水を添加 ; b : 3 mol尿素水溶液 O.B.-1, O.B.-2, O.B.-3 : 有機結合剤

R : 頑圧下の焼成 ; N : 常圧下の焼成

第2表 抗菌性組成物の成型体の物性値
(実施例1~18)

実施例	成型体の形状	成型体の平均強度(kg/成型体)	見掛け密度
実施例1 1	1~2mmビーズ 3~5mmビーズ	1.8.9 3.7.6	—
実施例1 2	1/16"ペレット	4.3.7	—
実施例1 3	1/16"ペレット	4.8.1	1.3.2.8
実施例1 4	1/8"ペレット	4.6.9	1.1.9.9
実施例1 5	1/16"ペレット 1/8"ペレット	4.8.4 8.9.6	1.1.2.4 1.0.6.4
実施例1 6	1/16"ペレット	7.5.3	1.4.9.3
実施例1 7	1/8"ペレット	14.9.7	1.3.1.7
実施例1 8	1/8"ペレット	13.6.8	1.2.7.9

次に本発明の抗菌性組成物の成型方法に関する実施例を表1~2に示した。第1表は実施例1~18の成型条件を要約したものであり、一方第2表は成型結果を示したものである。実施例1~5に使用した抗菌性ゼオライト NaAg X 粉末は実施例5を参照して調製されたものであり、また実施例1~2に使用した抗菌性ゼオライト NaAg Z 粉末は実施例3を参照して調製されたものであり、さらに実施例1~3に使用した抗菌性ゼオライト NaAgZn Z 粉末は実施例8を参照して調製されたものである。実施例1~4の抗菌性 NaCu Y 粉末はY型ゼオライト(Na Y)と硫酸第2銅水溶液のpH付近のイオン交換反応により調製されたものである。実施例1~5の抗菌性ゼオライト NaAg Y 粉末は実施例4を参照して調製されたものであり、また実施例1~6の銀-天然モルデナイト粉末は実施例2を参照して調製されたもので、さらに実施例1~7の NaCu Z 粉末は実施例7を参照して調製されたものである。また実施例1~8の NaZn Z 粉末は実施例6を参照して調製されたものである。

第1表に記載した如く液式成型においては、実施例1-2、1-6および1-8では無機系と有機系の結合剤の併用を、他の実施例では無機系のペントナイト結合剤のみを使用している。実施例2ではペントナイトと有機系のメチルセルロース(OB-1)結合剤を、実施例1-6ではペントナイトと有機系のカルボキシメチルセルロース(OB-2)結合剤を、また実施例1-8ではペントナイトと有機系のヒドロキシエチルセルロース(OB-3)結合剤を使用している。第1表に記載した成型用素材の平均粒子径は何れの実施例でも $1.6 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ素材使用量は何れも乾燥基準の値である。また表記の結合剤使用量は成型用素材(乾燥品)に対するパーセントを示している。次に液式混和に必要とする水分は単に水(表に \pm と記載)を添加するか、または3%尿素水溶液(表に \pm と記載)を添加して供給された。乾燥済みのビーズ状またはペレット状の成型体の焼成条件は第1表に記載した如く、常圧下の焼成と減圧下の焼成の2方法が実施された。上述の実施例で得

られた焼成済み成型体の物性値を第2表に記載した。実施例1-1では1~2mmおよび3~5mmのビーズ状の成型を実施した。これら2種の成型体の平均強度(\bar{C})はそれぞれ 1.89 および $3.76 \text{ kg}/\text{ビーズ}$ であり、これよりみても強度の高い抗菌性ビーズが得られることが判明した。実施例1-2~1-8の $1/16''$ 抗菌性ペレットの成型体の \bar{C} は何れも $4.3 \text{ kg}/\text{ペレット}$ 以上であり、一方 $1/8''$ 抗菌性ペレットの \bar{C} は実施例1-4の $\bar{C} = 4.69 \text{ kg}/\text{ペレット}$ を除いては何れも $8.9 \text{ kg}/\text{ペレット}$ 以上に達している。これらの結果は本発明の成型法により硬度が極めて高い成型体が得られることを示している。また第2表に見掛密度の測定値を併記してあるが、これらの値は何れも大きく好ましい高密度の抗菌性組成物の成型体が得られることを示している。

次に本発明の抗菌性組成物の抗菌試験について説明する。抗菌力の評価は下記の方法により実施した。被検物質を $100 \text{ mg}/\text{ml}$ の濃度に懸濁し、ディスク法しみこませた。培地に細菌類について

はMueller-Hinton培地を、真菌についてはサブロー寒天培地を使用した。被検菌は生理食塩水に $10^8/\text{ml}$ 浮遊させ培地に 0.1 ml コンラージ棒で分散させた。被検ディスクをその上にはりつけた。判定に際しては細菌類は37℃で18時間経過後に阻止帯の有無を観察した。真菌は30℃で1週間経過後に判定した。

一方真菌の死滅率の測定は下記の方法により実施した。

アスペルギルス・フラズ(Aspergillus flavus)の胞子懸濁液($10^4/\text{ml}$)の 1 ml を被検物質懸濁液($50.0 \text{ mg}/\text{ml}$) 9 ml の中へ注入混ぜし、30℃で24時間作用させた。その 0.1 ml をサブロー寒天培地に分散させ、38℃で18時間経過後に生存個体数を調定し死滅率を求めた。

以下余白

第2表 死滅率改変物の評価試験		実施例		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9		実施例 10	
死滅率改変物の状態と DaV.	(Staphylococcus aureus)	死滅粉末	(DaV. = 1.1 μm)	死滅粉末	(DaV. = 0.9 μm)	死滅粉末	(DaV. = 0.9 μm)	死滅粉末	(DaV. = 0.9 μm)	死滅粉末	(DaV. = 0.6 μm)	死滅粉末	(DaV. = 1.2 μm)	死滅粉末	(DaV. = 1.0 μm)	死滅粉末	(DaV. = 0.9 μm)	死滅粉末	(DaV. = 1.1 μm)	死滅粉末	(DaV. = 1.3 μm)	死滅粉末	(DaV. = 1.1 μm)
菌種	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	大腸菌	
評価結果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	

DaV = 平均粒子径

第4表 抗菌性組成物を用いた真菌の死滅率測定

実施例	抗菌性組成物の状態と DaV.	死滅率%
実施例 1	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 0.9 μm)	100
実施例 2	乾燥微粉末 (DaV. = 0.9 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 0.9 μm)	100
実施例 3	乾燥微粉末 (DaV. = 0.9 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 0.6 μm)	100
実施例 4	乾燥微粉末 (DaV. = 1.2 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.0 μm)	88
実施例 5	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	95
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
実施例 6	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
実施例 7	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
実施例 8	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
実施例 9	乾燥微粉末 (DaV. = 1.3 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
実施例 10	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
	乾燥微粉末 (DaV. = 1.1 μm)	100
比較例 A	微粉末	0
比較例 B	微粉末	0

DaV = 平均粒子径

本発明の抗菌性組成物の評価試験の結果を第3表に記載した。試験に際しては抗菌性組成物の乾燥微粉末と焼成微粉末(無水状態)の両方について4種の細菌に対する評価を行なった。実施例1～10で得られた抗菌性組成物は何れも良好な抗菌力を有することが判明した。さらに真菌の死滅率の測定は前述の方法に従ってアスペルギルス・フラブス (*Aspergillus flavus*)を用いて実施し、第4表に示した如き好結果が何れの実施例でも得られた。第4表の比較例AおよびBはそれぞれ塩基性炭酸亜鉛 ($5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 塩基性炭酸銅 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の微粉末を用いて、本実施例と全く同様の方法でアスペルギルス・フラブス (*Aspergillus flavus*)に対する死滅率の測定を実施したものである。何れの炭酸塩も効果がないことが判明した。一方本実施例6(亜鉛-A型ゼオライト組成物)および実施例7(銅-A型ゼオライト組成物)では抗菌力は良好である。これらの比較よりみても多孔性のゼオライト組体に保持された本発明の抗菌性組成

物の抗菌効果が優秀であることは明らかである。

次に本発明の方法で調製された抗菌性組成物の成型体の4種の細菌種に対する評価試験を行なって、その試験結果を第5表に記載した。試験はペレット成型品とそれらの粉砕品の両方について実施したが表記のように好結果が得られた。さらにアスペルギルス・フラブス (*Aspergillus flavus*) を使用して成型体ならびにそれらの粉砕品の両方について死滅率の測定を行ない結果を第6表に示した。

この場合の抗菌力の評価は成型体を波板ディスクとして前述の評価法に従って実施した。また死滅率測定はアスペルギルス・フラブス (*Aspergillus flavus*) の胞子懸濁液 (10^4 個/ ml) に抗菌性の成型体を浸漬して、前述の死滅率測定法に従って実施した。成型体の粉砕品の抗菌力の評価試験と死滅率の測定は前述の方法と全く同様である。

実施例	抗菌性組成物の成形体の形状	抗菌性組成物の成形体の評価試験例			
		スタフィロコッカス・エラジオラス (<i>Staphylococcus aureus</i>)	エシケリヒア・コリ (<i>Escherichia coli</i>)	ショドモニク・エリザベシナス (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	キヤンディグ・アルビシナス (<i>Candida albicans</i>)
実施例 1-2	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉砕品	○	○	○	○
実施例 1-3	1/16" ペレット	○	○	○	○
	同上粉砕品	○	○	○	○
実施例 1-4	1/8" ペレット	○	○	○	×
	同上粉砕品	○	○	○	○
実施例 1-7	1/8" ペレット	×	○	○	○

第5表

第6表 抗菌性組成物の成形体を用いた真菌に対する死滅率の測定期

実施例	抗菌性組成物の状態	死滅率%
実施例 1-1	1~2mm ピーズ	9.6
	3~5mm ピーズ	9.6
	1~2mm ピーズの粉砕品	100
実施例 1-3	1/16" ペレット	100
	同上 粉砕品	100
実施例 1-5	1/16" ペレット	9.8
	1/8" ペレット	9.7
	1/16" ペレットの粉砕品	100
実施例 1-7	1/8" ペレット	8.3

実施例 19.

本実施例は本発明の抗菌性組成物の成形品の耐水性ならびに抗菌力保持能の試験に関するものである。実施例 1-1 により得られた抗菌性の成型体 ($3 \sim 5$ mm ピーズ; $\text{NaAg} = 3.76 \text{ kg}/\text{ピーズ}$; $\text{Ag} = 1.62 \text{ g}$) を内径 2.2 mm のガラス製の小カラムに均一充填して充填床の容積を 1.0 ml に保持した。これに対してイオン交換法により得られた脱塩水または市の水道水 ($\text{Ca}^{2+} = 1.8 \text{ ppm}$; $\text{Mg}^{2+} = 5.6 \text{ ppm}$; $\text{Cl} = 31 \text{ ppm}$) を $2.5 \sim 3.0 \text{ ml}/\text{min}$ の流速で通水して本発明の成型体の耐水性と抗菌力保持能に関する試験を行なった。

第7表-A 通水試験(脱塩水)

流出液量(l)	流出液中の銀濃度(ppm)
1.00	5
2.48	7
1.15	6

第7表-B 通水試験(水道水)

流出液量(l)	流出液中の銀濃度(ppb)
20	6
51	6
154	5

通水盤とカーラムよりの流出液中の銀濃度との関係を第7表に示した。第7表-Aおよび第7表-Bはそれぞれ脱塩水および水道水を使用して得られた結果を示したものである。表記の値は本発明の成型体よりの銀の溶出が少なくppb量であり、好ましい状態に抗菌性成型体が保持されることが判明した。さらに通水試験を通して本成型品の破損は全く見られず耐水性が優れていることも明らかになった。水道水154lの通水試験を終了した際に使用済み成型体の抗菌力保持能を確認するために、真菌に対する死滅率の測定をアスペルギルス・フラブス(*Aspergillus flavus*)を用いて実施した(第8表参照)。これより見ても本

発明の成型体の抗菌保持能が大きいことは明白である。

第8表 真菌の死滅率の測定

被検体	死滅率(%)
3~5mmビーズ (実施例11)	100
同上の水道水による 通水試験終了品	91

実施例20.

本実施例は本発明の抗菌性組成物の成型体の耐水性と抗菌力の試験に関するものである。実施例18により得られた抗菌性の1/8"ペレット($\text{NaZnZ} ; \bar{C} = 13.68 \text{ kg/pellet} ; \text{Zn} = 5.29\%$)を内径2.2mmのガラス製の小カーラムに均一充填して床の容積を11mlに保持した。これに対して実施例19と同じ水道水を20~25ml/minの流速で通水して通水盤とカーラムより流出する亜鉛濃度との関係をみた。試験結果を第

9表に示した。

第9表 通水試験(水道水)

流出液量(l)	流出液中の亜鉛濃度(ppb)
10	1.1
25	1.4
40	2.3
80	2.5

表記の値は本発明の亜鉛-セオライト系の抗菌性ペレットの亜鉛の溶出がppb量の好ましい状態で行なわれることを示しており、一方通水試験を通じて上記の抗菌性ペレットの破損はなく、それの耐水性も充分であることが確認された。水道水80lの通水を終了した後使用済み成型体の抗菌力保持能を確認するために、真菌に対する死滅率の測定をアスペルギルス・フラブス(*Aspergillus flavus*)を用いて実施した。その結果使用済みペレットの抗菌能は依然保持されることが判明し

た(第10表参照)。

第10表 真菌の死滅率の測定

被検体	死滅率(%)
実施例18の抗菌性ペレット (通水試験終了品)	28

実施例21.

本実施例はニット品に対する抗菌加工を行なった例である。

素材: ポリエステル/綿(50/50)混紡、

目付200g/m²

(a) 抗菌性セオライト粉末

[実施例3: Ag-A型セオライト粉末、

Ag = 3.78% (無水基準)] : 10g/l

(b) アクリル樹脂エマルジョン(固形分50%)

: 20g/l

(a)と(b)を水に分散調整した。この系分散剤をセオライト重版の1%を添加した。上記の調整液にポリ

特開昭60-181002 (20)

・エスティル／綿混紡ネットをパッド処理した。ピックアップはマンダルにて100タとした。マンダルにて枚りたるものと100で5分間予備乾燥した後、160で3分間熱処理を行なった。

上述の抗菌加工を実施したポリエスティル／綿混紡ネットの小試験片を用いてエッシャリヒア・コリ (*Escherichia coli*) およびアスペルギルス・フラブス (*Aspergillus flavus*) の菌について抗菌試験を行なったところ、何れの菌に対しても効果があることが確認された。

本発明の抗菌性組成物は殺菌作用のみならず、空気中に存在する微量の水分や炭酸ガス、また有害な一酸化炭素、亜硫酸ガス、アンモニアガス等に対しても優れた吸着能力を有している。実施例9および10で得られた抗菌性組成物の活性化品に対する気体の吸着等温線(25°C)を図1-4に示した。何れの図中でも曲線-1は実施例9で得られた抗菌性組成物に関するものであり、また曲線-2は実施例10で得られた抗菌性組成物に関するものである。第1図は亜硫酸ガス、第2図

は炭酸ガス、第3図はアンモニアガス、また第4図は水の吸着等温線に関するものである。

本発明の抗菌性組成物の成型体等を例えばエアーフィルターとして使用すれば空気の除湿、有害ガスの除去も殺菌と同時に行える利点がある。

実施例2

本実施例は天然のゼオライトに銀を保持させた本発明の抗菌性組成物の調製法に関するものである。実施例2で使用したと同じ国産の天然モルデナイト100~250メッシュの微粉末3.1kgに対して0.1M硝酸銀溶液6lを加え得られた混合物含有液のpHを5.9に調節した。次にこれを昇温して70~75°Cに保持しながら4時間攪拌を実施した。上記のイオン交換反応終了後、ゼオライト相を沪過し引続きその水洗を実施した。この場合の水洗は塩化銀試験によりゼオライト相中に過剰の銀イオンがなくなるまで実施した。次に得られたゼオライトを90°C付近で減圧乾燥した後、ジェットミルによる乾式粉碎を実施した。最終的に、粉碎品を分級して微細粒子の部分を採取した。

本実施例では平均粒子径2.5μm、比表面積371m²/gを有する銀含有抗菌性組成物が2.52kg(90%乾燥基準)得られた。

天然のモルデナイトを担体とする銀含有抗菌性組成物(乾燥品)

平均粒子径	2.5 μm
収量	2.52 kg
真比重	2.37
含水率	6.60 %
銀含有量	2.23 % (無水基準)

実施例2-3

本実施例は実施例2で得られた抗菌性組成物の成型例に関するものである。本成型に際しては結合剤として有機の結合剤[メチルセルロース(O.B.-1):2%溶液の20°Cにおける比粘度=7.000~10.000] [cps]のみを使用した。抗菌性ペレット(1/8")の成型条件は下記の如くである。

実施例-2-3の成型条件

成型用素材の使用量：銀-天然モルデナイト(実施例-2-2), 1.5kg [Ag=2.23% (無水基準)]

結合剤の使用量：メチルセルロース(O.B.-1)7.5%

湿式混和時の水分：3.3.6%

混和時間：2時間30分

1/8"ペレットの乾燥温度：100°C~105°C

成型体の焼成時間：550°C~560°C (2hrs)

上記の成型条件により得られた1/8"抗菌性ペレット[Ag=2.21% (無水基準)]の平均強度は8.27kg/ペレット、またそれの見掛け密度は1.352であった。本成型例に於ては、前述の如く、有機結合剤のみを使用しており、使用したメチルセルロースは上記の焼成温度では完全に分解する。従って焼成済みの抗菌性ペレット中へのメチルセルロースの残留は殆んど見られない。

前述の抗菌性組成物の評価試験に従って実施例-2-2で得られた粉末状の抗菌性組成物ならびにその成型体[1/8"ペレット(実施例-2-3)]の抗菌性の評価試験を行って第1表記載の結果を得た。

特開昭60-181002 (21)

表記の如く、実施例-22および23で得られたそれぞれ微粉末および抗菌性ペレットは何れも良好な抗菌力を示すことが判明した。次に両実施例で得られた抗菌性組成物（粉末ならびに成型体）を用いて、前述の方法により、アスペルギルスフラブス（*Aspergillus flavus*）を用いて真菌の死滅率の測定を行った。何れの試料についても死滅率は100%良好な結果が得られた。

本発明の微粉末抗菌性組成物は、 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均直徑を有するものが最も好ましいが、実施例22と同一の方法で製造した平均直徑約 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ の抗菌性組成物も、水または他の媒体を使用して、エマルジョン、スラリー、サスペンション等の状態で使用したり、または噴霧して使用する場合、及び天然繊維、不織布、顔料、シート、紙、プラスチック、各種の塗料の被覆用組成物、沪過材、エアーフィルター、下敷シート、高分子材料などに添加したり、または接着剤等を介して上記の素材の表面に付着させて抗菌性を付与する場合に十分に実用に耐えることが確認された。

第11表 抗菌性の評価実験

実施例	形状	エ.コロッカス・オーレウス (<i>Escherichia coli</i>)	シユードモナス・アルビシナス (<i>pseudomonas aeruginosa</i>)	カンジダ・コリ (<i>Candida albicans</i>)
実施例-22	微粉末 $D_{av}=2.5\text{ }\mu\text{m}$	○	○	○
実施例-23	$1/8''$ ペレット $D_{av}=平均粒子径$	○	○	○

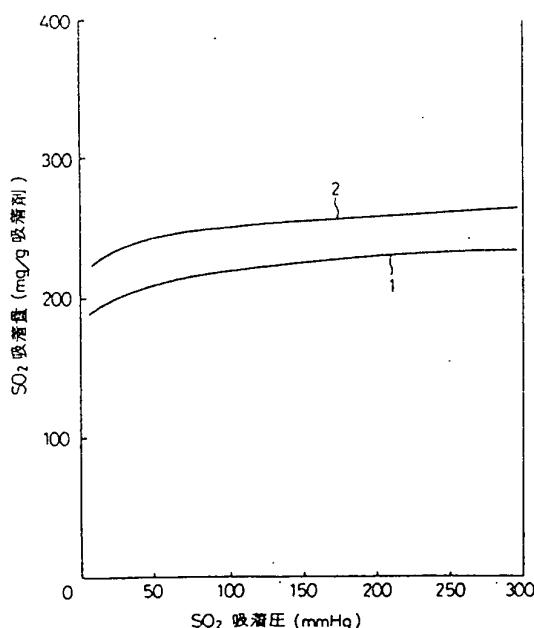
なお、この明細書に記載した粒子径は光透過法により測定したものである。

1. 図面の簡単な説明

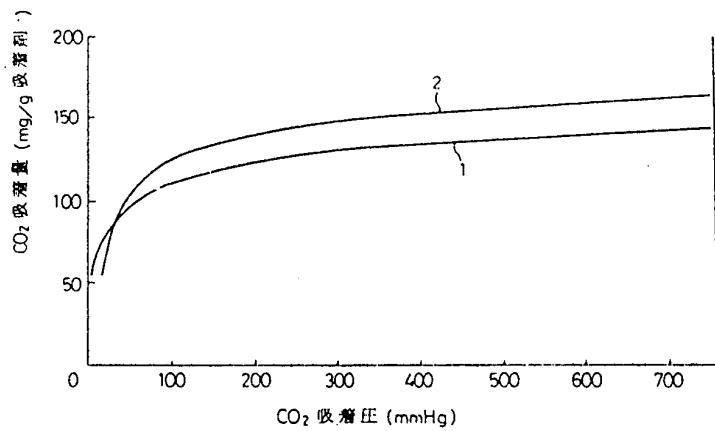
第1～4図は吸着等温線に関するものである。第1図は亞硫酸ガス、第2図は炭酸ガス、第3図はアンモニアガス、また第4図は水の吸着等温線を示したものである。何れの図中でも、曲線-1は実施例9で得られた抗菌性組成物に関するものであり、また曲線-2は実施例10で得られた抗菌性組成物に関するものである。いずれも25℃における結果を示す。

図面の序書(内容に変更なし)

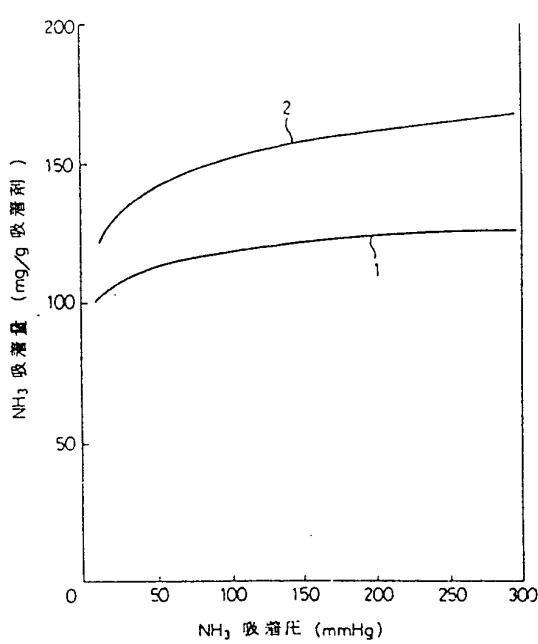
第1図



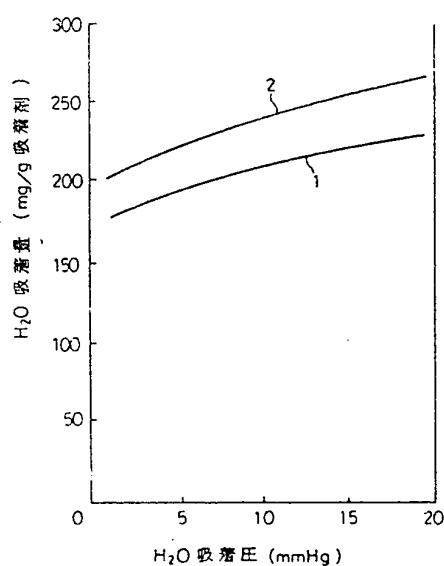
第 2 図



第 3 図



第 4 図



特開昭60-181002 (23)

手 案 捷 正 書 (自発)

5. 捷正の対象

(1) 図 面
(2) 委任状

昭和59年4月24日

6. 捷正の内容

(1) 別紙の通り済書図面を追完する。(内容に
変更なし)

(2) 別紙の通り委任状を追完する。

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

7. 添付書類の目録

(1) 済書図面 1通
(2) 委任状 2通

1. 事件の表示

昭和59年特許願第36142号

2. 発明の名称

ゼオライトを担体とする抗菌性組成物および
その製造方法

3. 捷正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (095) 雑誌株式会社

名称 関東化学株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 菅 木 朗 [之介
井 朗] (外4名)